

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088120

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C08F 32/08
C08K 3/00
C08L 27/18
C08L 45/00
H01B 3/30
H01B 3/44

(21)Application number : 2001-071896

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.03.2001

(72)Inventor : SUGIMOTO KAZUNORI
MORI YOICHI

(30)Priority

Priority number : 2000074208
2000209439Priority date : 16.03.2000
11.07.2000

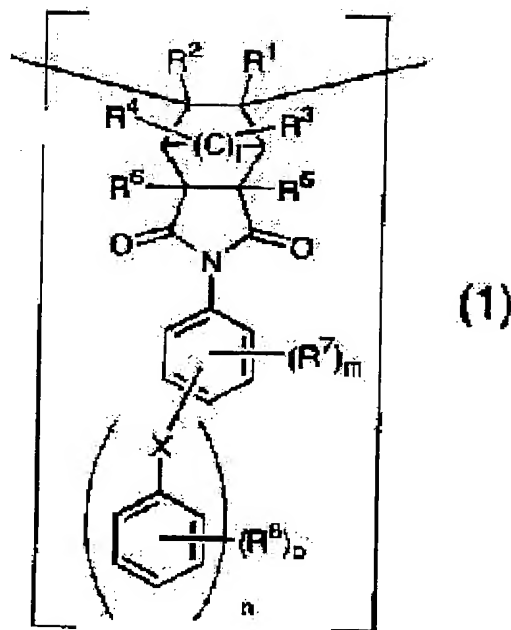
Priority country : JP

JP

(54) POLY(ALICYCLIC OLEFIN)

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin that has a low dielectric constant and a low refractive index.

SOLUTION: The objective poly(alicyclic olefin) characteristically comprises the recurring units represented by the following general formula (1) with a weight-average molecular weight of 500-5,000,000 (wherein l is 1-2; m, n, o are each an integer of 0-5 satisfying $m+n \geq 1$; X is a direct bond, or O, S, CH₂, CO, SO or SO₂; R¹-R₄ are each H, F, CF₃, a 1-10C alkyl, a 6-20C aryl and may be identical or different; R₅ and R₆ are each H, or a 1-10C alkyl and may be identical or different; R₇ and R₈ are each F, CF₃, OCF₃, a 1-10C alkyl group, a 6-20C aryl group and may be identical or different).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-88120
(P2002-88120A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 F 32/08		C 0 8 F 32/08	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	5 G 3 0 5
45/00		45/00	
H 0 1 B 3/30		H 0 1 B 3/30	H
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-71896(P2001-71896)
(22)出願日 平成13年3月14日(2001.3.14)
(31)優先権主張番号 特願2000-74208(P2000-74208)
(32)優先日 平成12年3月16日(2000.3.16)
(33)優先権主張国 日本(J P)
(31)優先権主張番号 特願2000-209439(P2000-209439)
(32)優先日 平成12年7月11日(2000.7.11)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 杉本 和則
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72)発明者 森 与一
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

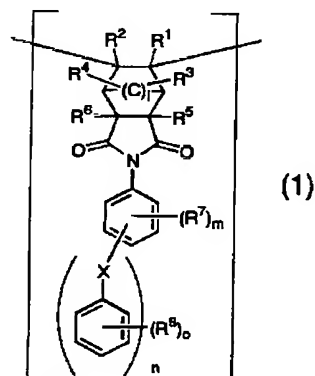
(54)【発明の名称】 ポリ(脂環式オレフィン)

(57)【要約】

【課題】低誘電率低屈折率樹脂を提供する。

【解決手段】一般式(1)で表される繰り返し単位を含有して成り、重量平均分子量が500~5000000であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)。

【化1】



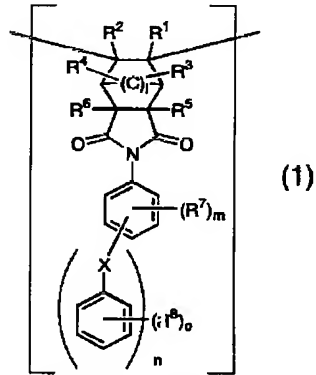
(一般式(1)において、 l は1~2、 m 、 n 、 o は0~5の整数を示し、 $m+n \geq 1$ を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂

のいずれかを示す。R¹~R⁴はH、F、CF₃、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1~10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。R⁷、R⁸はF、CF₃、OCF₃、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される構造の繰り返し単位を含む重量平均分子量が500～5000000であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)を用いた絶縁膜または光学部品。

【化1】



(一般式(1)において、1は1～2、m、n、oは0～5の整数を示し、 $m+n \geq 1$ を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂のいずれかを示す。R¹～R⁴はH、F、CF₃、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。R⁷、R⁸はF、CF₃、OCF₃、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。)

【請求項2】一般式(1)で表される構造の繰り返し単位を含む重量平均分子量が500～5000000であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)。なお、一般式(1)において、1は1～2、m、n、oは0～5の整数を示し、 $m+n \geq 1$ を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂のいずれかを示す。R¹～R⁴はH、F、CF₃、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。R⁷、R⁸はF、CF₃、OCF₃、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。

【請求項3】R⁷、R⁸の少なくとも1つがCF₃であることを特徴とする請求項2記載のポリ(脂環式オレフィン)。

【請求項4】一般式(1)で表される化合物を含有し、重量平均分子量が1000～1000000であることを特徴とする請求項2記載のポリ(脂環式オレフィン)。

【請求項5】(a)請求項2記載のポリ(脂環式オレフィン)と、(b)固体粒子とを含むことを特徴とするポ

リ(脂環式オレフィン)組成物。

【請求項6】(b)固体粒子が、シリカ粒子、チタニア粒子、ジルコニア粒子、セリア粒子、フラーレン粒子、カーボンナノチューブ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンプロピレン共重合体から少なくとも1つ選ばれたものであることを特徴とする請求項5記載のポリ(脂環式オレフィン)組成物。

【請求項7】(b)固体粒子の添加量が、(a)ポリ(脂環式オレフィン)100重量部に対して1～100重量部であることを特徴とする請求項5記載のポリ(脂環式オレフィン)組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な不飽和基含有脂環式イミド及び、その重合体であるポリ(脂環式オレフィン)等に関する。

【0002】

【従来の技術】大規模集積回路(LSI)は、微細加工技術の進歩を反映して高集積化、多機能化、高性能化が進んでいる。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量(以下、それぞれ「寄生抵抗」、「寄生容量」という)が増大して、消費電力が増大するだけでなく、デバイスの信号スピードが低下する大きな要因となっている。そのため、配線の周辺を低誘電率の層間絶縁膜で被って寄生容量を下げ、デバイスを高速化させようとしている。具体的には、従来の層間絶縁膜に用いられている酸化ケイ素膜を、より誘電率の小さい有機膜に替える試みがなされている。しかし、層間絶縁膜には、低誘電性とともに、実装基板製造時の薄膜形成工程や、チップ接続、ピン付け等の後工程に耐えられる優れた耐熱性及び機械特性を有することが要求される。代表的な低誘電性有機材料としてポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂やノルボルネン系樹脂が知られているが、前者は耐熱性が不十分であり、後者は機械特性が不十分である。一方では、耐熱性や機械特性の優れた有機材料が知られているが、従来のポリイミド、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の比誘電率は3.0～4.0程度であり、低誘電性の面で満足できない。また、従来のポリイミドは誘電率の異方性が大きく、配線間方向と配線層間方向で比誘電率が異なるという問題がある。また、ノルボルネンイミド系ポリマー(Macromol.Chem.Phys.200,338-347,1999)が知られているが、電気特性(特に誘電率)及び機械特性に関する記載はない。

【0003】すなわち、耐熱性、機械特性、低誘電性、誘電率の等方性を同時に兼ね備えた絶縁材料は、未だ見出されていないのが現状である。また、光通信関係、特に光導波路のクラッド材には低屈折率、低複屈折率であることが期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低誘

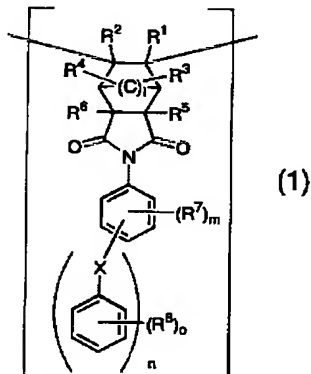
電性と耐熱性、低屈折性、誘電率の等方性（低複屈折率）および機械特性を同時に兼ね備えた絶縁材料として有用なポリマーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、一般式（1）で表される構造の繰り返し単位を含む重量平均分子量が500～5000000であることを特徴とするポリ（脂環式オレフィン）を用いた絶縁膜または光学部品である。

【0006】

【化2】



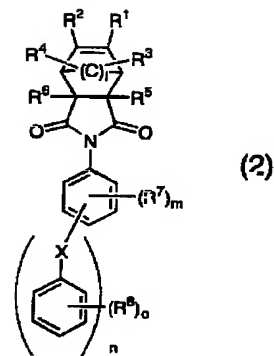
【0007】（一般式（1）において、1は1～2、m、n、oは0～5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂のいずれかを示す。R¹～R⁴はH、F、CF₃、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。R⁷、R⁸はF、CF₃、OCF₃、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。）

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における一般式（1）で表されるポリ（脂環式オレフィン）は、一般式（2）で表される不飽和基含有脂環式イミド化合物を、重合溶媒中、金属触媒下でビニル付加重合することにより得られる。

【0009】

【化3】

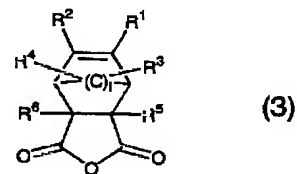


【0010】一般式（2）において、1は1～2、m、n、oは0～5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂のいずれかを示す。R¹～R⁴はH、F、CF₃、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。R⁷、R⁸はF、CF₃、OCF₃、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。

【0011】モノマーである不飽和基含有脂環式イミド化合物は、一般式（3）で表される不飽和基含有脂環式酸無水物と一般式（4）で表される芳香族アミン化合物を有機溶媒中、反応温度20℃～200℃が好ましく、より好ましくは50℃～150℃で0.5～24時間反応させることにより得られる。

【0012】

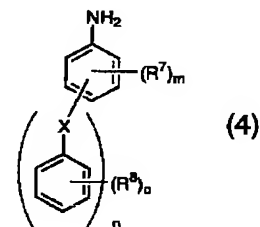
【化4】



【0013】一般式（3）において、1は1～2の整数を示す。R¹～R⁴はH、F、CF₃、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1～10のアルキル基を示す。

【0014】

【化5】



6, 7, 7, 8, 8-ヘキサメチル-ビスシクロ[2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジエチル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラエチル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジエチル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサエチル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジシクロヘキシル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジフェニル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロ-7, 8-ジフェニル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジメチル-7, 8-ジフェニル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-7, 8-ジフェニル-ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、等を挙げることができるがこれに限定されない。

【0019】用いる不飽和基含有脂環式酸無水物としては、酸無水物部の立体配置がexo-体であることが、endo-体であることより、不飽和基含有脂環式酸無水物から得られる不飽和基含有脂環式イミド化合物の重合反応性が高いという点で好ましい。

【0020】本発明で用いられる芳香族アミン化合物の具体例としては、2-トリフルオロメチルアニリン、3-トリフルオロメチルアニリン、4-トリフルオロメチルアニリン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)アニリン、2-フルオロ-3-トリフルオロアニリン、2-フルオロ-4-トリフルオロアニリン、2-フルオロ-5-トリフルオロアニリン、3-フルオロ-4-トリフルオロアニリン、3-フルオロ-5-トリフルオロアニリン、2-メチル-3-トリフルオロアニリン、2-メチル-4-トリフルオロアニリン、2-メチル-5-トリフルオロアニリン、3-メチル-4-トリフルオロアニリン、3-メチル-5-トリフルオロアニリン、2-フェニル-3-トリフルオロアニリン、2-フェニル-4-トリフルオロアニリン、2-フェニル-5-トリフルオロアニリン、3-フェニル-4-トリフルオロアニリン、3-フェニル-5-トリフルオロアニリン、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、3-(3-トリフルオロ

メチルフェニル)アニリン、4-(3-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、2-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、3-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、4-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、2-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 3-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリ

フルオロメチル)ベンジル]アニリン、2-フルオロ
4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]ア
ニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフル
オロメチル)ベンジル]アニリン、2, 5-ジフルオ
ロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]
アニリン、2, 6-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス
(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、3, 5-
ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチ
ル)ベンジル]アニリン、2-トリフルオロメチル-4-
-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニ
リン、3-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス
(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、2, 5-
ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(ト
リフルオロメチル)ベンジル]アニリン、2, 6-ビス
(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフ
ルオロメチル)ベンジル]アニリン、3, 5-ビス(ト
リフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオ
ロメチル)ベンジル]アニリン、2-[3, 5-ビス(ト
リフルオロメチル)ベンゾイル]アニリン、3-[3, 5-
ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]アニリン、
4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]
アニリン、2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロ
メチル)ベンゾイル]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-
ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]アニリン、
3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベ
ンゾイル]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス
(トリフルオロメチル)ベンゾイル]アニリン、2-フ
ルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベ
ンゾイル]アニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス
(トリフルオロメチル)ベンゾイル]アニリン、2, 5-
ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチ
ル)ベンゾイル]アニリン、2, 6-ジフルオロ-4-
-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]ア
ニリン、3, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリ
フルオロメチル)ベンゾイル]アニリン、2-トリフル
オロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチ
ル)ベンゾイル]アニリン、3-トリフルオロメチル-
4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]
アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-
-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]ア
ニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-
-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]ア
ニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-
-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]ア
ニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェ
ニルチオ]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロ
メチル)フェニルチオ]アニリン、4-[3, 5-ビス
(トリフルオロメチル)フェニルチオ]アニリン、2,
4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェ
ニルチオ]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフ

[illegible]

[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルフィニル]アニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、等を挙げることができるがこれに限定されない。

【0021】前記不飽和基含有脂環式イミドのビニル付加重合反応は、金属触媒を用いて行われる。反応温度は、0～250℃が好ましく、より好ましくは20℃～150℃である。反応圧力は特に限定されず、通常、常圧で実施することができる。また、反応時間は、好ましくは0.5～120時間であり、より好ましくは0.5～48時間である。

【0022】重合溶媒の好ましい具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸-n-ヘキシル等のエステル類、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、N、

N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。また、これらの重合溶媒は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0023】本発明で好ましく用いられる金属触媒は、通常、第4属あるいは第10属遷移金属触媒であり、その具体例としては、 Cp_2ZrCl_2 /メチルアルミノキノサン(MAO)、 Cp_2ZrCl_2 /メチルイソブチルアルミノキサン、 PdCl_3 /MAO、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /MAO、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /EtAlCl₂、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 2H₂O/EtAlCl₂、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /TiCl₄、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /BF₃ Et₂O、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ /AlCl₃、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ /EtAlCl₂、 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ /EtAlCl₂、 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ /TiCl₄、 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ /BF₃ Et₂Oの組み合わせた触媒系、[(η^3 -allyl)PdX]₂(X=BF₄, SbF₆, AsF₆, PF₆, CF₃SO₃⁻)で表されるアリルPdイオン錯体、 CpTiCl_3 、 CpTiCl_3 のシクロペンタジエニル基にエーテル基を有するハーフチタノセン、 CpTiCl_3 のシクロペンタジエニル基にエステル基を有するハーフチタノセン、等を挙げることができるがこれに限定されない。触媒の濃度は、反応原料に対して0.01～10モル%が好ましく、より好ましくは0.1～5モル%である。また、重合反応は触媒の失活を抑えるため、不活性ガス下で行うのが好ましい。

【0024】また、本発明の不飽和基含有脂環式イミドは、他の不飽和基含有化合物と共重合しても良い。以上のような重合反応により、前記一般式(1)で表される繰返し単位を含有するポリ(脂環式オレフィン)を得ることができる。

【0025】本発明のポリ(脂環式オレフィン)組成物の重量平均分子量は、500～5000000が好ましく、より好ましくは1000～1000000である。本発明のポリ(脂環式オレフィン)の誘電率(1kHz)は2.7以下、さらに2.5以下であることが好ましく、屈折率については平行方向、垂直方向のいずれの屈折率も1.56以下、好ましくは1.51以下であることが、必要とされる低誘電性の点から好ましい。さらに複屈折率は0.01以下であることが好ましい。1%重量減少温度(Td1)は、工程上必要とされる耐熱性の点から、350℃以上が好ましく、より好ましくは400℃以上である。またガラス転移温度(Tg)は250℃以上が好ましく、より好ましくは300℃以上である。

【0026】また、本発明における(a)一般式(1)で表される化合物に、(b)固体粒子を添加することで、機械特性の向上、低誘電率化、さらに組成物溶液の粘性を高めて塗布性を改善することができる。

【0027】(b)成分である固体粒子としては、シリカ粒子、チタニア粒子、ジルコニア粒子、セリア粒子などの無機酸化粒子やその分散ゲル、あるいはフラーレン粒子、カーボンナノチューブ、ポリテトラフルオロエチ

レンおよびポリテトラフルオロエチレンプロピレン共重合体やこれらの分散ゲルなどを挙げることができ、これら固体粒子の少なくとも1つを含有することで上記特性の改善を図ることができる。固体粒子は、化合物(a)成分100重量部に対して1~100重量部添加することが好ましく、より好ましくは5~50重量部である。

【0028】この(a)一般式(1)で表される化合物と、(b)固体粒子とから成るポリ(脂環式オレフィン)組成物に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸-n-オクチル、酢酸-n-ヘキシル等のエステル類、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒、あるいはこれらの混合したもの、その他、本発明のポリ(脂環式オレフィン)が溶解するものを好ましく用いることができる。

【0029】また、必要に応じて本発明のポリ(脂環式オレフィン)と基板との濡れ性を向上させる目的で界面活性剤を混合しても良い。

【0030】さらに、下地との接着性を向上する目的で、シランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をポリ(脂環式オレフィン)のワニスに加えたり、基板を前処理することもできる。

【0031】したがって、本発明のポリ(脂環式オレフィン)は、プリント基板やLSI用の層間絶縁膜や光導波路のクラッド材等の光学部品として極めて良好に使用することができるほか、一般の絶縁材料としても有用である。

【0032】

【実施例】以下本発明をより詳細に説明するために、実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

(特性の測定方法)

重量平均分子量の測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(Model 510 (Waters社製))を用いて、ポリスチレン換算にて重量平均分子量(Mw)を測定した。

【0033】膜厚の測定

シリコンウエハー上の製膜した膜に傷を付け、その傷の深さを触針計サーフコム1500A(東京精密(株)製)を用いて測定し、その深さを膜の厚さとした。

【0034】比誘電率の測定

ポリ(脂環式オレフィン)膜の1kHzにおける静電容量を横川・ヒューレット・パッカード(株)製のLCRメーター4284Aを用いて測定し、下記式により比誘電率(ϵ)を求めた。 $\epsilon = C \cdot d / \epsilon^0 \cdot S$ (但し、Cは静電容量(F)、dは試料膜厚(m)、 ϵ^0 は真空中の誘電率、Sは上部電極面積(m²)である。)

【0035】屈折率の測定

プリズムカップラーModel PC2010(Metricon社製)のHe-Neレーザーの波長(633nm)を用い、プリズムカップラー法で20℃で測定し、膜面に対して平行方向の屈折率(TE)と垂直方向の屈折率(TM)およびそれらの差である複屈折率を求めた。

赤外吸収スペクトル(IR)測定

不飽和基含有脂環式イミドはKBr法で測定し、ポリ(脂環式オレフィン)はシリコンウエハー上に製膜したものをそのまま測定した。測定装置はフーリエ変換赤外分光光度計「FT-720」(堀場製作所(株)製)を用いた。

【0036】核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)の測定

溶媒CDCl₃またはTHF-d₈に溶解し、270MHzで測定した。測定装置は超伝導FTNMR「EX-270」(日本電子データム(株)製)を用いた。

【0037】ガラス転移温度(Tg)の測定

示差走査熱量計DSC-50(島津製作所(株)製)により、窒素雰囲気中、昇温速度20℃/分で測定した。

【0038】1%重量減少温度(Td1)の測定

熱重量測定装置TGA-50(島津製作所(株)製)を用い、窒素中、昇温速度10℃/分で加熱して、1%重量減少を示した温度を測定した。

【0039】分散安定性の測定

固体粒子を添加したポリマー溶液を23℃の部屋に放置し、目視にて、層分離、ゲル化などが起こるかを調べた。1週間以内に層分離、ゲル化が起こらないものを分散安定性良好とした。

【0040】耐スクラッチ性試験

4インチのシリコンウエハー上に固体粒子を添加したポリマー膜を作製し、熱処理した。このウエハーのポリマー膜を着けた面を上にして、下面を15cm×15cm、厚み2mmのアルミ板にエボキシ系の接剤で貼りつけた。次に、ローデル社製の研磨パッド(IC-1000)を日立(株)製サンダー(SV12SE)に取り付け、先ほどのウエハー上にキャボット社製スラリー(SS-25)を5ml滴下して、荷重を5kgかけた研磨パッドにより研磨処理を30秒行なった。この後、ウエハー上のポリマー膜の傷の有無を(株)ニコン製金属顕微鏡で観察した。

【0041】参考例1 exo-ナジック酸無水物の製

造

exo-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物(exo-ナジック酸無水物)の合成

endo-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物(endo-ナジック酸無水物)100g(0.61モル)を、窒素下、200℃で6時間攪拌して熱異性化させた。反応物を120℃まで冷却し、トルエン100mlを加えた後、室温まで冷却すると淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶をトルエンで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を32.83g得た。¹H-NMR(図1)およびIR(図2)から目的化合物であると同定した。

【0042】融点: 143~144℃

赤外吸収スペクトル: 1860, 1778 cm⁻¹(以上C=O)、1218, 913 cm⁻¹(以上C-O)

¹H-NMR: (CDCl₃, ppm): 6.34(s, 2H, CH=CH), 3.45(s, 2H, CH), 3.01(s, 2H, CH), 1.56(d-d, 2H, CH₂)

参考例2 パラジウム錯体の製造

塩化パラジウム(II)2g(0.011モル)を塩酸(36%)5mlに加熱しながら溶解し、冷却後エタノール150mlを加えた。この反応液を濾過後、濾液に2, 5-ノルボルナジエン2.31g(0.025モル)を加えたところ、黄色固体が析出した。濾過により固体を分離し、減圧下で乾燥し、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド3.07gを得た。

【0043】このビスクロ[2, 2, 1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド2.62g(0.0097モル)、炭酸ナトリウム0.88g(0.0083モル)にメタノール35mlを加え、窒素下、室温で2時間攪拌して反応させた。反応液を濾過により分離し、減圧下で乾燥したところ、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体2.57gを淡黄色の粉末として得た。

【0044】さらに、このビスクロ[2, 2, 1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体をクロロベンゼンに溶解させた後、1.6等量のテトラフルオロホウ酸銀を加え、室温で15分攪拌し、目的とするパラジウム錯体の溶液を得た。この溶液を不飽和基含有脂環式イミドの重合触媒として用いた。

【0045】参考例3 ナジイミドAの製造

N-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物6.85g(0.04モ

ル)を氷酢酸34ml(20w/v)に溶解した。この溶液に3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン10.19g(0.04モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を11.62g得た。¹H-NMR(図3)およびIR(図4)から目的化合物であると同定した。

【0046】融点: 128~129℃

赤外吸収スペクトル: 3116, 3074, 2962, 2892 cm⁻¹(以上CH)、1709 cm⁻¹(以上C=O(イミド))

¹H-NMR: (CDCl₃, ppm): 7.89(s, 1H, Ar-H), 7.85(s, 2H, Ar-H), 6.38(t, 2H, CH=CH), 3.44(s, 2H, CH), 2.91(s, 2H, CH), 1.57(d-d, 2H, CH₂)

【0047】参考例4 ナジイミドBの製造

N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物9.26g(0.06モル)を氷酢酸46ml(20w/v)に溶解した。この溶液に4-トリフルオロメチルアニリン10g(0.06モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を13.12g得た。¹H-NMR(図5)およびIR(図6)から目的化合物であると同定した。

【0048】融点: 202~204℃

赤外吸収スペクトル: 3112, 3081, 2989, 2888 cm⁻¹(以上CH)、1708 cm⁻¹(以上C=O(イミド))

¹H-NMR: (CDCl₃, ppm): 7.59(d-d, 4H, Ar-H), 6.37(t, 2H, CH=CH), 3.43(s, 2H, CH), 2.89(s, 2H, CH), 1.56(d-d, 2H, CH₂)

【0049】参考例5 ナジイミドCの製造

N-[3-トリフルオロメチル-4-{3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ}]ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物5.75g(0.04モル)を氷酢酸29ml(20w/v)に溶解した。この

溶液に3-トリフルオロメチル-4-〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ〕アニリン15 g (0.04モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600 mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を13.61 g得た。¹H-NMR (図7) およびIR (図8) から目的化合物であると同定した。

【0050】融点: 176~178℃

赤外吸収スペクトル: 3108, 3074, 2993, 2889 cm⁻¹ (以上CH)、1705 cm⁻¹ (以上C=O (イミド))

¹H-NMR: (CDCl₃, ppm): 7.07-7.73 (m, 6H, Ar-H), 6.38 (t, 2H, CH=CH), 3.44 (s, 2H, CH), 2.91 (s, 2H, CH), 1.57 (d-d, 2H, CH₂)。

【0051】参考例6 ナジイミドDの合成

N-(3, 5-ジメチルフェニル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物5.75 g (0.04モル)を氷酢酸29 ml (20 w/v)に溶解した。この溶液に3, 5-ジメチルアニリン4.84 g (0.04モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600 mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を9 g得た。¹H-NMR及びIRから目的化合物であると同定した。

【0052】融点: 158~160℃

赤外吸収スペクトル: 3079, 2987, 2917, 2875 cm⁻¹ (以上CH)、1774, 1702 cm⁻¹ (以上C=O (イミド))

¹H-NMR: (CDCl₃, ppm): 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.83 (s, 2H, Ar-H), 6.34 (s, 2H, CH=CH), 3.40 (s, 2H, CH), 2.84 (s, 2H, CH), 2.33 (s, 6H, Ar-CH₃), 1.58 (d-d, 2H, CH₂)。

【0053】実施例1 ポリマーAの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベンゼン溶液40.5 mlに、参考例3で得られたナジイミドA 3.64 g (0.0097モル)を加え、室温で36時間反応させた。この反応液を濾過し、固体をNMP、水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマーAを得た。収量は、1.61 gであった。重量平

均分子量(Mw)は39000であった。このポリマーAの¹H-NMRスペクトル(THF-d₈, ppm)を図9に赤外吸収スペクトルを図10に示す。

【0054】前述のポリマーA 1 gを2-ヘプタノン3 gに溶解した。この溶液を住友電気工業(株)製四弗化エチレン樹脂製フィルター(ポアサイズ2 μm)を用いて濾過した。つぎに、この溶液を6×6 cmのAl基板上およびシリコンウエハー上に回転塗布し、ついで、ホットプレート(大日本スクリーン(株)製SKW-636)を用いて、80℃で3分、前乾燥し、さらにオープン(光洋リンドバーク(株)製イナートオープン)を用いて、140℃で0.5時間、250℃で1時間乾燥することにより、透明な膜を得た。その後、Al基板上に形成したこのポリマー膜上にマスクをしてAlを真空蒸着し、上部電極を形成して比誘電率(ε)測定試料とした。その試料の誘電率を測定した結果、ε=2.36であり低い値であった。

【0055】次に、ガラス上に形成したポリマー膜を用いて、屈折率を測定した。その結果、屈折率は、TE=1.4846、TM=1.4812、複屈折率は0.0034であり、屈折率、複屈折率ともに小さな値となった。

【0056】また、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は420℃であった。このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0057】実施例2 ポリマーBの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベンゼン溶液81 mlに、参考例4で得られたナジイミドB 6 g (0.0195モル)を加え、室温で36時間反応させた。この反応液を濾過し、固体をNMP、水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマーBの固体を得た。収量は、4.66 gであった。重量平均分子量(Mw)は19000であった。

【0058】赤外吸収スペクトル: 3116, 3074, 2958, 2896 cm⁻¹ (以上CH)、1712 cm⁻¹ (以上C=O (イミド))

¹H-NMR: (THF-d₈, ppm): 7.65-7.95 (m, 4H, Ar-H), 1.35-4.00 (m, 8H, ノルボルネン-H)。

【0059】前述のポリマーAをB 1 gに変えた以外は実施例1と同様に測定試料を作成した。その試料の比誘電率を測定した結果、ε=2.50、屈折率は、TE=1.5021、TM=1.4985、複屈折率は0.0036であった。また、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度はTd1=443℃であった。このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0060】実施例3 ポリマーCの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベ

ンゼン溶液47mlに、参考例5で得られたナジイミドC6g(0.0112mol)を加え、室温で36時間反応させた。この反応液をメタノール300mlに注ぎ、析出物を濾過し分離した後、減圧下にて乾燥し、ポリマーCを得た。収量は、4.03gであった。重量平均分子量(Mw)は22000であった。

【0061】赤外吸収スペクトル: 3108, 3081, 2962, 2897 cm^{-1} (以上CH)、1716 cm^{-1} (以上C=O(イミド))

$^1\text{H-NMR}$: (THF-d8, ppm): 6.80-7.95(m, 6H, Ar-H), 1.25-4.40(m, 8H, ノルボルネン-H)。

【0062】実施例1のポリマーAを前述のポリマーC1gに変えた以外は実施例1と同様に測定試料を作成した。その試料の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.3$ 2、屈折率は、TE=1.5099、TM=1.5065、複屈折率は0.0034であった。また、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度はTd1=413℃であった。このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0063】実施例4 ポリマーDの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベンゼン溶液47mlに、参考例6で得られたナジイミドD6g(0.049mol)を加え、室温で36時間反応させた。この反応液をメタノール300mlに注ぎ、析出物を濾過し分離した後、減圧下にて乾燥し、ポリマーDを得た。収量は、3.03gであった。重量平均分子量(Mw)は55000であった。

【0064】赤外吸収スペクトル: 3008, 2956, 2921, 2890 cm^{-1} (以上CH)、1774, 1704 cm^{-1} (以上C=O(イミド))

$^1\text{H-NMR}$: (THF-d8, ppm): 6.86(b.r.s, 3H, Ar-H), 2.16(b.r.s, 6H, Ar-CH₃), 1.00-4.40(m, 8H, ノルボルネン-H)。

【0065】実施例1のポリマーAを前述のポリマーD1gに変えた以外は実施例1と同様に測定試料を作成した。その試料の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.6$ 5、屈折率は、TE=1.5646、TM=1.5607、複屈折率は0.0039であった。また、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度はTd1=430℃であった。このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0066】実施例5

実施例1のポリマーA1gを2-ヘプタノン3gに溶解した。この溶液にポリテトラフルオロエチレンポリプロピレン共重合体水分散ゾル(ダイキン工業(株)製”ポリフロンFEP”)0.2gを加えて(ポリマー100

重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)、30℃で2時間攪拌し、住友電気工業(株)製四弗化エチレン樹脂製フィルター(ポアサイズ2 μm)を用いて濾過したポリマー溶液を用いて評価を行った。

【0067】このポリマー溶液を用いて実施例1と同様に透明な膜を得、比誘電率(ϵ)測定試料を得た。その試料の誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.21$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は420℃であった。このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0068】実施例6

固体粒子として、ポリテトラフルオロエチレンポリプロピレン共重合体水分散ゾルの替わりにシリカゾルのNMP分散液(触媒化成工業(株)製”Oscal”NP-45)0.2g(ポリマー100重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0069】誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.32$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は450℃であった。このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0070】実施例7

固体粒子として、ポリテトラフルオロエチレンポリプロピレン共重合体水分散ゾルの替わりにジルコニア微粒子ゾル(東レ(株)製”トレセラム”2.7gをNMP3.3g中に分散させたもの)0.2g(ポリマー100重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0071】誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.34$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は445℃であった。このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0072】実施例8

固体粒子として、ポリテトラフルオロエチレンポリプロピレン共重合体水分散ゾルの替わりにポリテトラフルオロエチレン樹脂の微粒子の水分散液(ダイキン工業(株)製”ポリフロンTEFディスパージョン”)0.2g(ポリマー100重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0073】誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.15$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は430℃であった。このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0074】実施例9

固体粒子として、ポリテトラフルオロエチレンポリプロ

ビレン共重合体水分散ゾルの代わりにポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体微粒子の水分散液（ダイキン工業（株）製”ネオフロンFEPディスパージョン”）0.2g（ポリマー100重量部に対する固体粒子の添加量20重量部）を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0075】誘電率を測定した結果、 $\epsilon = 2.24$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は430℃であった。

【0076】このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0077】比較例1 ポリマーEの製造
ex o-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物6.85g（0.04モル）を氷酢酸34ml（20w/v）に溶解した。この溶液にアニリン3.73g（0.04モル）を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分

離し 減圧下で乾燥し、ナジイミドE 7.62gを得た。

【0078】次に、窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベンゼン溶液41.6mlに、前記ナジイミドE 2.39g（0.01モル）を加え、室温で36時間反応させた。この反応液を濾過し、固体をNMP、水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマーDを得た。収量は、1.24gであった。重量平均分子量（Mw）は32000であった。

【0079】実施例1のポリマーAを前述のポリマーE 1gに変えた以外は実施例1と同様に測定試料を作成した。その試料の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon = 2.76$ 、屈折率は、TE=1.5783、TM=1.5742、複屈折率は0.0041であった。また、ガラス転移温度は350℃であり、1%重量減少温度はTd1=400℃であった。

【0080】このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0081】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ポリマー	A	B	C	D	E
分子量(Mw)	39000	19000	22000	55000	32000
ϵ (kHz)	2.36	2.50	2.32	2.65	2.76
Tg (°C)	>400	>400	>400	>400	350
Td1 (°C)	420	443	413	430	400
TE	1.4846	1.5021	1.5099	1.5646	1.5783
TM	1.4812	1.4985	1.5065	1.5607	1.5742
Δn	0.0034	0.0036	0.0034	0.0039	0.0041

【0082】

【発明の効果】本発明のポリ（脂環式オレフィン）は、低誘電率、耐熱性、低屈折率、低複屈折率、機械特性に優れており、プリント基板やLSI用の層間絶縁膜や光導波路のクラッド材等の光学部品等として極めて良好に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で合成したex o-ナジック酸の¹H-NMRスペクトル

【図2】参考例1で合成したex o-ナジック酸のIRスペクトル

【図3】参考例3で合成したナジイミドAの¹H-NMRスペクトル

【図4】参考例3で合成したナジイミドAのIRスペク

トル

【図5】参考例4で合成したナジイミドBの¹H-NMRスペクトル

【図6】参考例4で合成したナジイミドBのIRスペクトル

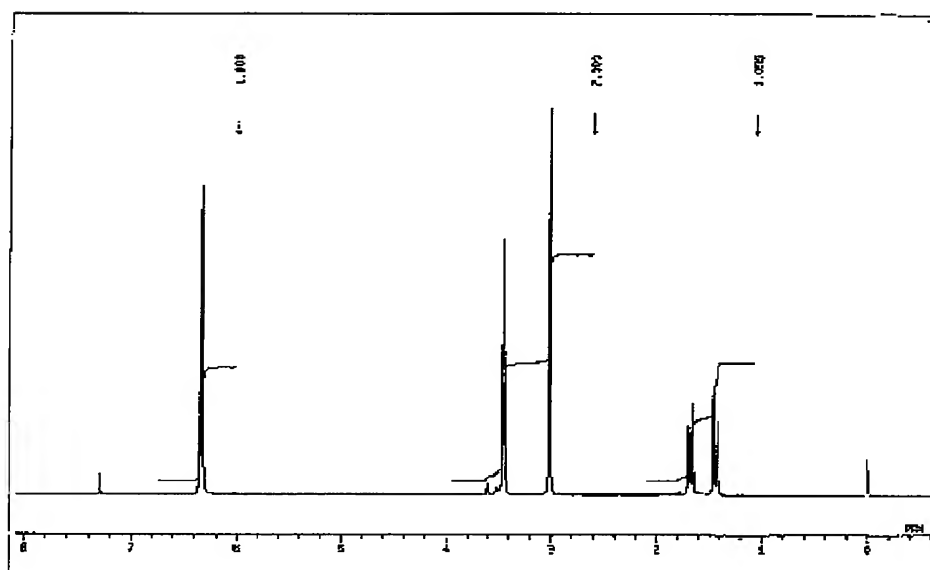
【図7】参考例5で合成したナジイミドCの¹H-NMRスペクトル

【図8】参考例5で合成したナジイミドCのIRスペクトル

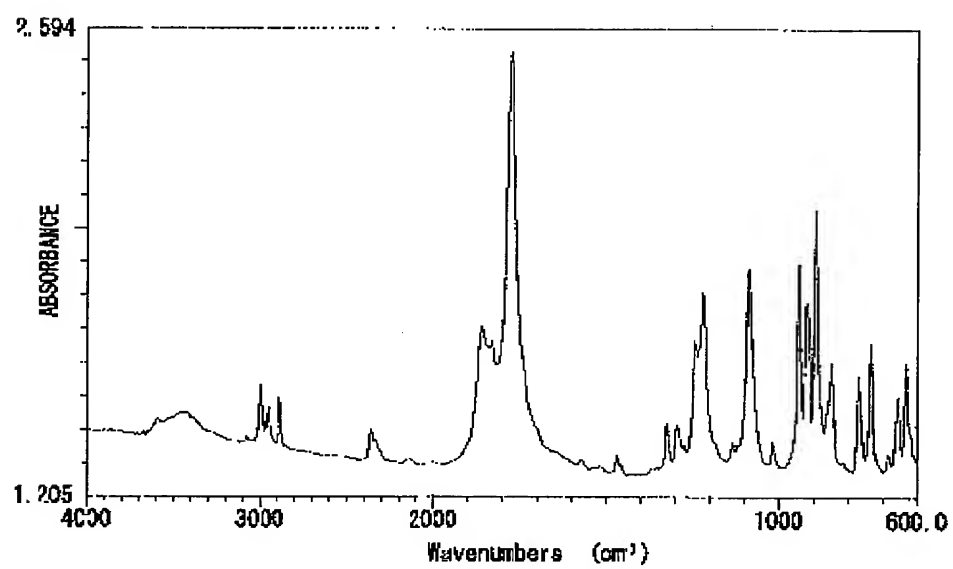
【図9】実施例1で合成したポリマーAの¹H-NMRスペクトル

【図10】実施例1で合成したポリマーAのIRスペクトル

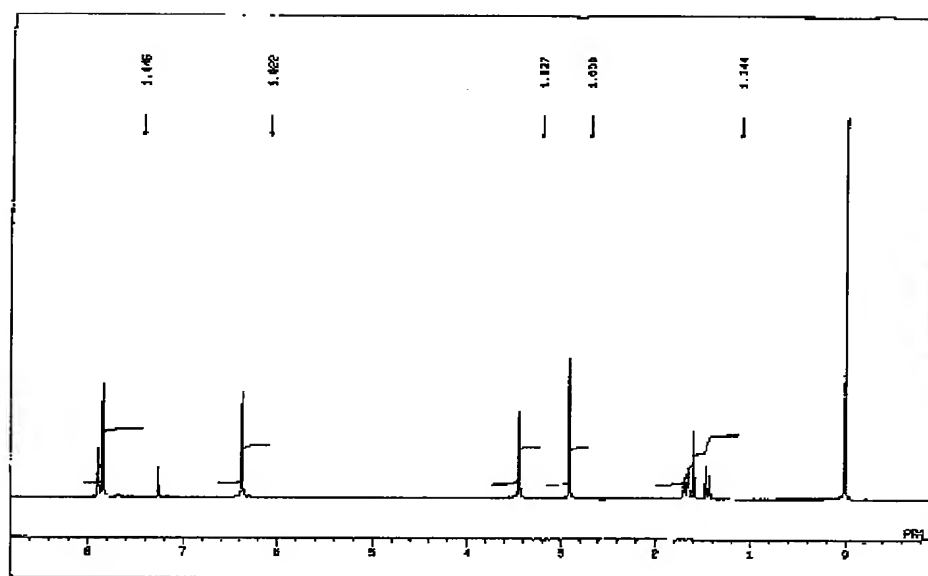
【図1】



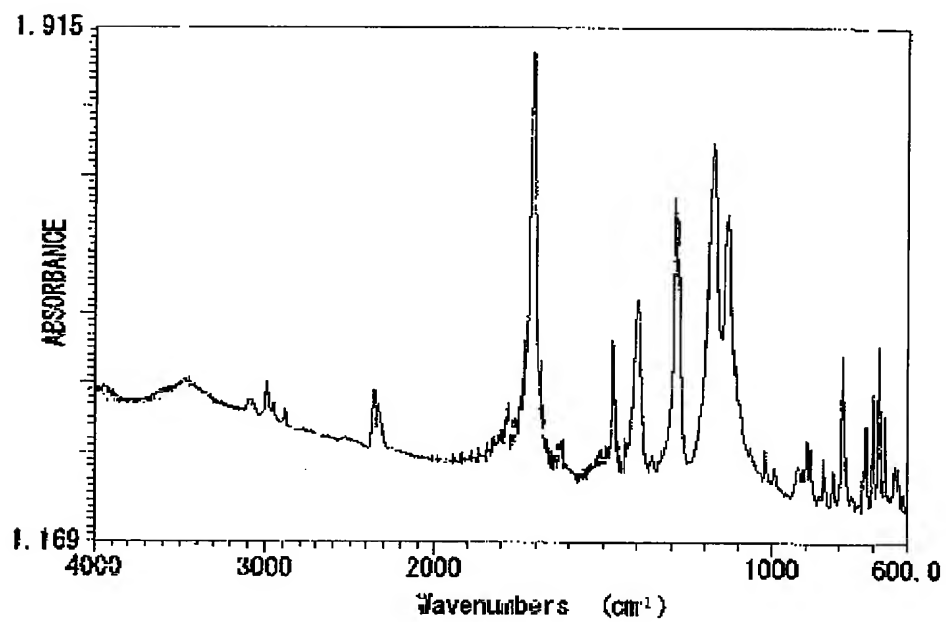
【図2】



【図3】

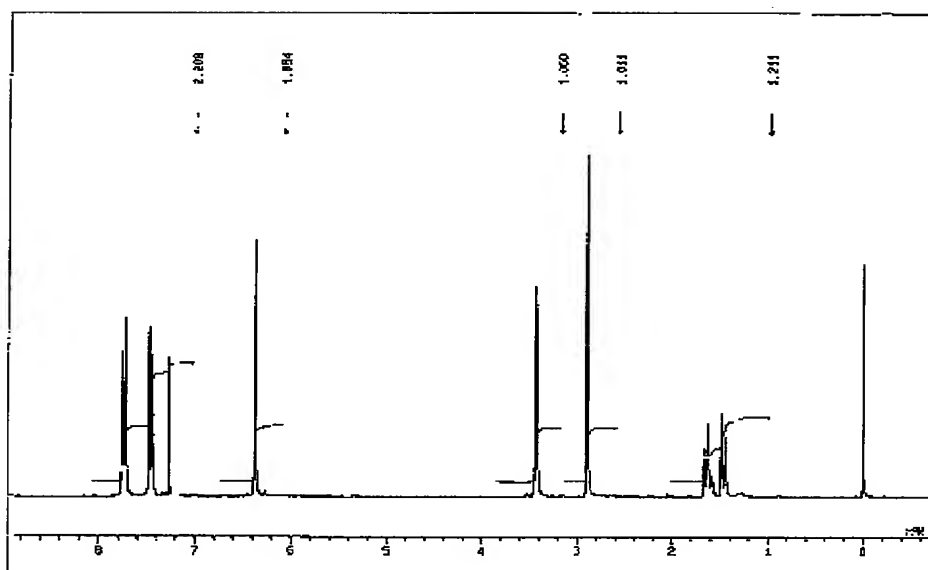


【図4】

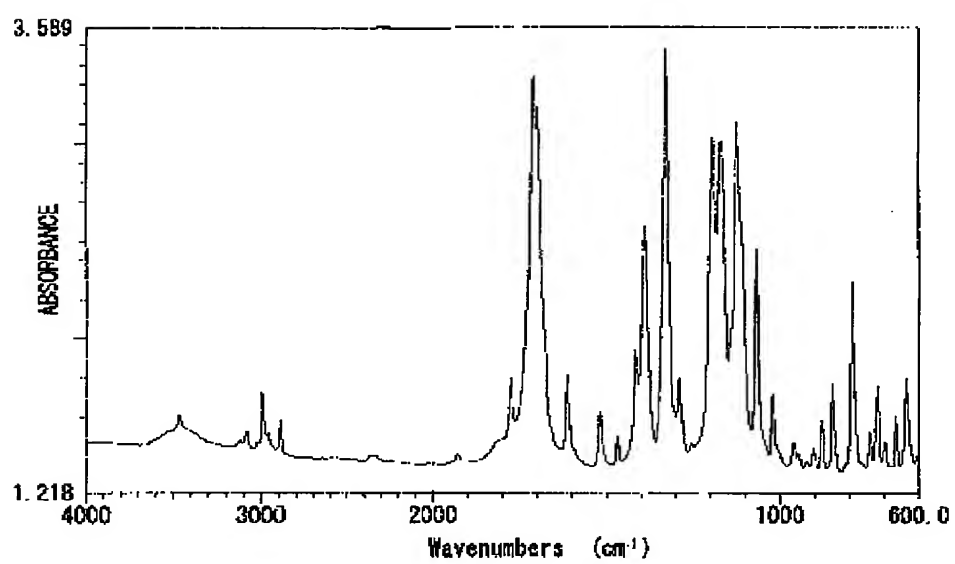


(15) 第2002-88120 (P2002-88120A)

【図5】

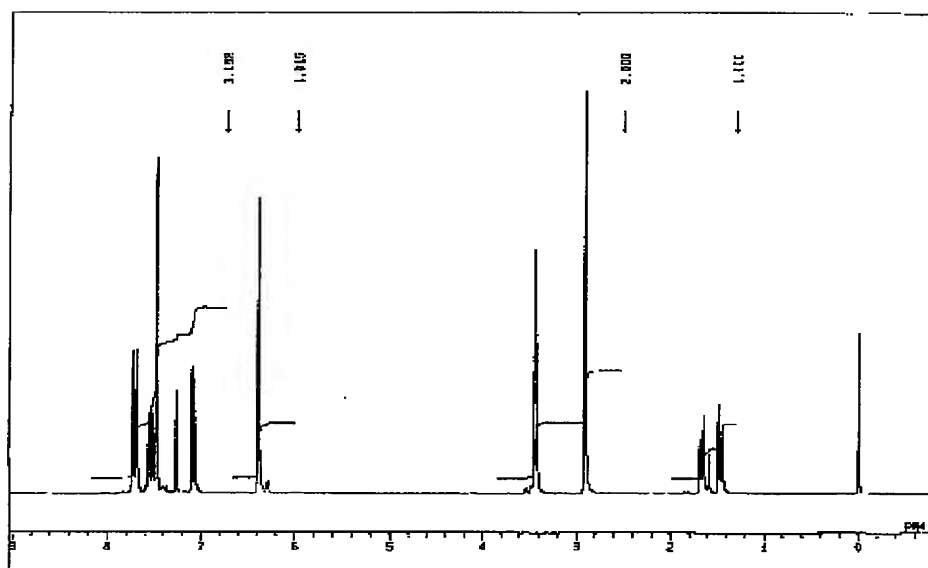


【図6】

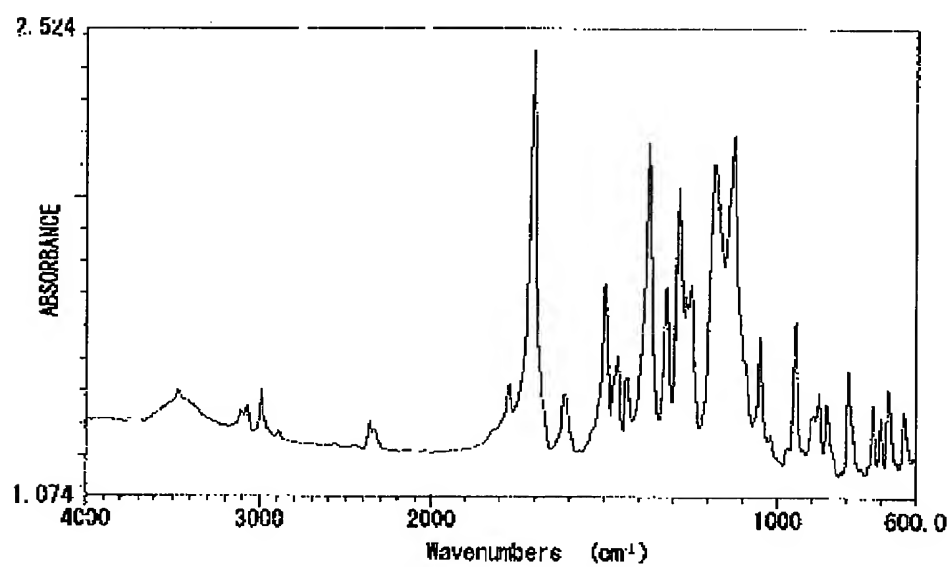


(16) 第2002-88120 (P2002-88120A)

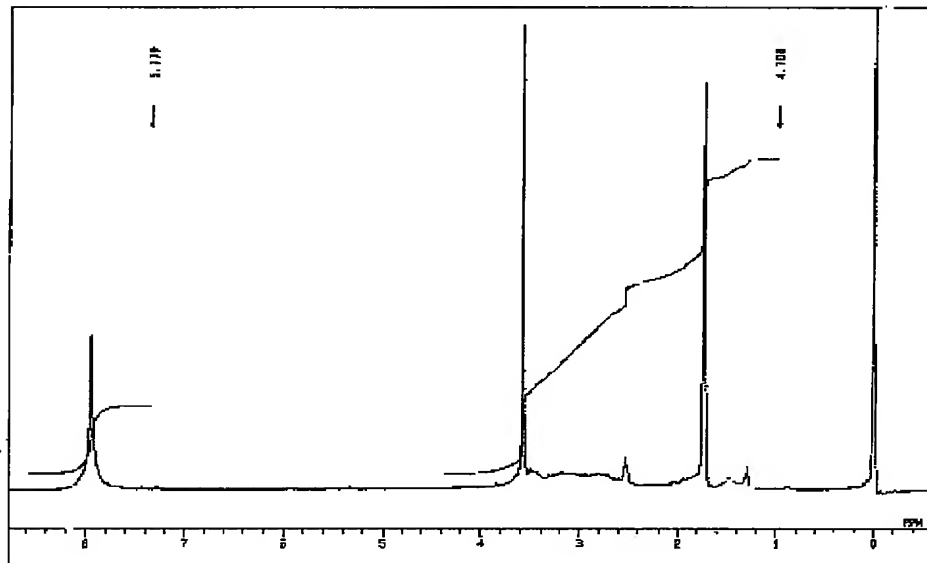
【図7】



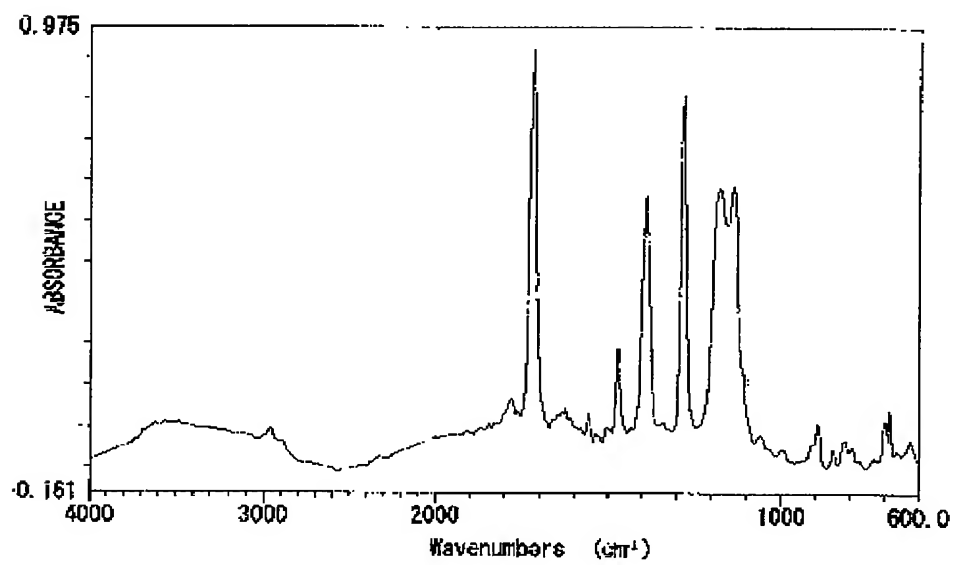
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H01B 3/44

識別記号

F I
H01B 3/44

(参考)

J

Fターム(参考) 4J002 BD152 BK001 DA016 DE096
DE136 DJ016 FA056 FA082
FA086 GP00 GP02 GQ01
4J100 AR11P BA02P BA12P BA51P
BA55P BA58P BB07P BB18P
BC43P BC66P CA01 DA01
DA22 DA47 DA55 DA57 DA63
JA32 JA35 JA44
5G305 AA14 AA20 AB10 AB24 BA15
BA18 CA01 CD01